

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000169558 A**

(43) Date of publication of application: **20.06.00**

(51) Int. Cl

**C08G 61/08**

(21) Application number: **10347266**

(22) Date of filing: **07.12.98**

(71) Applicant: **NIPPON ZEON CO LTD**

(72) Inventor: **KONISHI YUICHIRO  
KOBUCHI KAZUYUKI  
MIYAZAKI TATSUO**

**(54) NORBORNENE TYPE ADDITION POLYMER AND ITS PRODUCTION**

**(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide norbornene type addition polymers high in transparency, excellent in molding processability and, in addition, having both mechanical strength and heat resistance and a process for producing the same, and furthermore norbornene type addition polymer compositions, high in transparency, excellent in molding processability, additionally having both mechanical strength and heat resistance, and furthermore excellent in yellowing resistance and resistance to opacification.

addition polymerization products of a norbornene type monomer or a norbornene type monomer and other copolymerizable monomers which have a melt flow rate, measured at 280°C under a load of 2.16 kgf according to JIS-K-6719, of 60-200 g/10 min. Norbornene type addition polymer compositions comprise these norbornene type addition polymers and an age resistor. Further, norbornene type addition polymer compositions comprise these norbornene type addition polymers and at least one compound selected from the group consisting of a partial ether compound, a partial ester compound, a filler, a soft polymer and a compound incompatible with norbornene type (co)polymers.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

SOLUTION: Norbornene type addition polymers are

- NO POLYESTER - POLYACRYLATE FIBERS
- SIMILAR TO GFFH (DON'T WANT DECOMPOSITION IN PRESENCE OF SUNLIGHT)
- HENCE DON'T WANT OPACIFICATION

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000169558 A**

(43) Date of publication of application: **20.06.00**

(51) Int. Cl

**C08G 61/08**

(21) Application number: **10347266**

(22) Date of filing: **07.12.98**

(71) Applicant: **NIPPON ZEON CO LTD**

(72) Inventor: **KONISHI YUICHIRO  
KOBUCHI KAZUYUKI  
MIYAZAKI TATSUO**

**(54) NORBORNENE TYPE ADDITION POLYMER AND ITS PRODUCTION**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide norbornene type addition polymers high in transparency, excellent in molding processability and, in addition, having both mechanical strength and heat resistance and a process for producing the same, and furthermore norbornene type addition polymer compositions high in transparency, excellent in molding processability, additionally having both mechanical strength and heat resistance, and furthermore excellent in yellowing resistance and resistance to opacification.

**SOLUTION:** Norbornene type addition polymers are

addition polymerization products of a norbornene type monomer or a norbornene type monomer and other copolymerizable monomers which have a melt flow rate, measured at 280°C under a load of 2.16 kgf according to JIS-K-6719, of 60-200 g/10 min. Norbornene type addition polymer compositions comprise these norbornene type addition polymers and an age resistor. Further, norbornene type addition polymer compositions comprise these norbornene type addition polymers and at least one compound selected from the group consisting of a partial ether compound, a partial ester compound, a filler, a soft polymer and a compound incompatible with norbornene type (co)polymers.

**COPYRIGHT: (C)2000,JPO**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-169558  
(P2000-169558A)

(43) 公開日 平成12年6月20日 (2000.6.20)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 8 G 61/08

識別記号

F I  
C 0 8 G 61/08

テーマコード(参考)  
4 J 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平10-347266

(22) 出願日 平成10年12月7日 (1998.12.7)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 小西 裕一郎

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日  
本ゼオン株式会社内

(72) 発明者 小淵 和之

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号  
日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(74) 代理人 100097180

弁理士 前田 均 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ノルボルネン系付加型重合体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 透明性が高く、成形加工性に優れ、しかも機械的強度と耐熱性とを兼ね備えたノルボルネン系付加型重合体及びその製造方法を提供する。また、透明性が高く、成形加工性に優れ、しかも機械的強度と耐熱性とを兼ね備え、さらには耐黄色性や耐白濁性にも優れたノルボルネン系付加型重合体組成物を提供する。

【解決手段】 ノルボルネン系モノマーを、またはノルボルネン系モノマーとその他の共重合可能なモノマーとを、付加重合してなり、特定量のメルトフローレートをもつノルボルネン系付加型重合体である。また、このノルボルネン系付加型重合体と、老化防止剤とを含むノルボルネン系付加型重合体組成物である。また、このノルボルネン系付加型重合体と、部分エーテル化合物、部分エステル化合物、フィラー、軟質重合体及びノルボルネン系(共)重合体と非相溶な化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物とを含むノルボルネン系付加型重合体組成物である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ノルボルネン系モノマーを、またはノルボルネン系モノマーとその他の共重合可能なモノマーとを、付加重合してなり、

280° C、荷重 2. 16 kg f における J I S - K - 6 7 1 9 により測定したメルトフローレートが 6 0 ~ 2 0 0 g / 1 0 m i n であることを特徴とするノルボルネン系付加型重合体。

【請求項 2】 3 mm 厚平板を 3 / 4 インチ半径のミサイル型重りで J I S - K - 7 2 1 1 により測定した落錘衝撃試験の 5 0 % 破壊エネルギーが、0. 0 1 J 以上であることを特徴とする請求項 1 記載のノルボルネン系付加型重合体。

【請求項 3】 全結合単位中に、ノルボルネン系モノマー由来の繰返し結合単位を 4 0 ~ 1 0 0 m o l % 含有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載のノルボルネン系付加型重合体。

【請求項 4】 ノルボルネン系モノマーを、またはノルボルネン系モノマーとその他の共重合可能なモノマーとを、炭化水素系溶媒中、付加重合触媒の存在下に重合することにより、請求項 1 ~ 3 の何れかに記載のノルボルネン系付加型重合体を製造することを特徴とするノルボルネン系付加型重合体の製造方法。

【請求項 5】 得られるノルボルネン系付加型重合体に対するノルボルネン系モノマーの転化率が、9 0 % 以下であることを特徴とする請求項 4 記載のノルボルネン系付加型重合体の製造方法。

【請求項 6】 重合後の反応溶液を直接乾燥させて、残存する未反応モノマーと炭化水素系溶媒を除去することを特徴とする請求項 4 または 5 記載のノルボルネン系付加型重合体の製造方法。

【請求項 7】 ノルボルネン系モノマーを、またはノルボルネン系モノマーとその他の共重合可能なモノマーとを、付加重合してなり、

280° C、荷重 2. 16 kg f における J I S - K - 6 7 1 9 により測定したメルトフローレートが 6 0 ~ 2 0 0 g / 1 0 m i n であるノルボルネン系付加型重合体と、老化防止剤とを含んでなることを特徴とするノルボルネン系付加型重合体組成物。

【請求項 8】 ノルボルネン系モノマーを、またはノルボルネン系モノマーとその他の共重合可能なモノマーとを、付加重合してなり、

280° C、荷重 2. 16 kg f における J I S - K - 6 7 1 9 により測定したメルトフローレートが 6 0 ~ 2 0 0 g / 1 0 m i n であるノルボルネン系付加型重合体と、

部分エーテル化合物、部分エステル化合物、フィラー、軟質重合体、及びノルボルネン系（共）重合体と非相溶な化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物とを含んでなることを特徴とするノルボルネン系付加

型重合体組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、透明性が高く、成形加工性に優れ、しかも機械的強度と耐熱性とを兼ね備えたノルボルネン系付加型重合体及びその製造方法に関する。また本発明は、透明性が高く、成形加工性に優れ、しかも機械的強度と耐熱性とを兼ね備え、さらに耐黄色性や耐白濁性にも優れたノルボルネン系付加型重合体組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に、良好な成形体を得るには、成形時の樹脂の有する熔融流動性が関わってくるものと考えられている。この樹脂の有する熔融流動性が悪いと、成形時の加工条件（たとえば、温度や圧力など）を変えても、良好な成形品を得ることができなかつたり、得られる成形体の形状に制限が課せられるなどの不都合を生じる場合がある。

【0003】 ところで、導光板などの光学用成形体は、光源からの光を効率的に伝播させるために、透明性が高く、また色温度も高いほうが望ましいと考えられている。このため、従来から、こうした光学用成形体は、ポリメチルメタクリレート（PMMA）やポリカーボネート（PC）といった無色かつ高透明性の熱可塑性樹脂を射出成形したものが使用されていた。また、近年の光学部品には、大型化や省スペース化などの観点から薄肉化することが求められる傾向にある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記光学用成形体の成形に通常使用する PMMA では、射出成形時の熔融粘度が高く、流動性が劣り、特に薄肉で大型サイズの成形が難しい。仮に成形できたとしても、薄肉であるために吸湿変形を起こしてしまうという問題があった。一方、流動性を高めるために樹脂温度を上げると、シリンダー内で樹脂が発泡する恐れがあり、成形品にボイドが発生するなど外観上良好な成形品を得ることが困難であった。また、PC は、熱分解温度は PMMA よりも高いが、熱変形温度も PMMA に比較して高いため、薄肉成形の為に十分な流動性を得るためには成形温度を高めなければならず、その結果、吸湿の影響によりシリンダー内で樹脂が加水分解して発泡する恐れがあり、PMMA の場合と同様に、成形品にボイドが発生して外観上良好な成形品を得ることが困難であった。

【0005】 このため、射出成形により、薄肉で大型サイズの成形体を製造することができ、さらに成形体の機械的強度を保持できる成形材料が求められている。

【0006】 また、様々な光学用成形体には微細形状パターンを有しているものもあり、PMMA や PC では、このパターンを精度良く転写することができないという問題があり、これにより光学用成形体としての性能を下

げる要因となっている。

【0007】なお、特開平9-40, 787号公報や特開平10-87, 752号公報では、メルトフローレート（以下、MFRと略す場合もある）が40g/10minであるTCD（テトラシクロドデセン）とエチレンとの付加型重合体樹脂が開示されている。

【0008】しかしながら、上記公報記載の重合体樹脂を用いて、上記薄肉で大型サイズ、かつ高精細なパターンを有する成形体を射出成形した場合には、吸湿変形は少なくなるものの、熔融流動性が不十分であるために、流動性と機械的強度が高度にバランスした材料が求められていた。特に薄くて、大画面サイズの成形体をノルボルネン系付加型重合体で成形した場合、流動性が確保されず、成形不良となったり、流動性を確保するため成形温度をあげると、黄変してしまうという点も問題となっていた。

【0009】本発明はこうした実状に鑑みてなされ、透明性が高く、成形加工性に優れ、しかも機械的強度と耐熱性とを兼ね備えたノルボルネン系付加型重合体及びその製造方法を提供することを目的とする。また本発明は、透明性が高く、成形加工性に優れ、しかも機械的強度と耐熱性とを兼ね備え、さらには耐黄色性や耐白濁性にも優れたノルボルネン系付加型重合体組成物を提供することを目的とする。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記従来技術の問題点を解決する為に鋭意検討を重ねた結果、特定のモノマーを付加重合することで、特定のMFRを有するノルボルネン系付加型重合体を得ることができ、しかもこの重合体は、透明性が高く、成形加工性に優れていることを見出した。また本発明者らは、特定の物性を有するノルボルネン系付加型重合体が、透明性、機械的強度、及び耐熱性が高度にバランスされることを見出した。さらに本発明者らは、重合体の全結合単位中にノルボルネン系モノマー由来の繰り返し結合単位を特定量含むときに、得られるノルボルネン系付加型重合体が、透明性、機械的強度、及び耐熱性が高度にバランスされることを見出した。

【0011】また本発明者らは、特定のMFRを有するノルボルネン系付加型重合体に、老化防止剤を配合してなる重合体組成物が、各種成形体における黄変や焼けを防ぎ、しかも高精細なパターン形状の維持が長期間可能となることを見出した。その結果、この重合体組成物が長期間使用する用途に好適であることを見出した。

【0012】さらには本発明者らは、特定のMFRを有するノルボルネン系付加型重合体に、特定の化合物を配合してなる重合体組成物が、ノルボルネン系付加型重合体のもつ諸特性を低下させることなく、高温高湿度環境下における白濁防止性を改善できることを見出した。その結果、この重合体組成物が、それらが要求される使用

用途において好適となることを見出した。すなわち、

（1）本発明に係る「ノルボルネン系付加型重合体」は、ノルボルネン系モノマーを、またはノルボルネン系モノマーとその他の共重合可能なモノマーとを、付加重合してなり、280°C、荷重2.16kgfにおけるJIS-K-6719により測定したメルトフローレートが60~200g/10min、好ましくは65~190g/10min、より好ましくは70~180g/10minであることを特徴とする。

10 【0013】前記ノルボルネン系付加型重合体は、3mm厚平板を3/4インチ半径のミサイル型重りでJIS-K-7211により測定した落錘衝撃試験の50%破壊エネルギーが、0.01J以上、好ましくは0.05J以上であることが望ましい。

【0014】前記ノルボルネン系付加型重合体は、その全結合単位中に、ノルボルネン系モノマー由来の繰り返し結合単位を40~100mol%、好ましくは50~100mol%、より好ましくは55~100mol%、特に好ましくは60~100mol%含有することが望ましい。

20 【0015】前記ノルボルネン系付加型重合体樹脂のガラス転移温度(Tg)は、通常70°C以上、好ましくは70~250°C、より好ましくは80~200°Cであることが望ましい。

【0016】前記ノルボルネン系付加型重合体樹脂の、25°CにおけるASTM-D542準拠で測定した屈折率は、通常1.40~1.70、好ましくは1.50~1.60であり、より好ましくは1.52~1.56であることが望ましい。

30 【0017】（2）本発明に係る前記ノルボルネン系付加型重合体の製造方法は、ノルボルネン系モノマーを、またはノルボルネン系モノマーとその他の共重合可能なモノマーとを、炭化水素系溶媒中、付加重合触媒の存在下に重合することを特徴とする。

【0018】前記付加重合触媒としては、たとえば、チーグラ触媒やメタロセン触媒などが挙げられるが、好ましくはメタロセン触媒が望ましい。

40 【0019】本発明において得られるノルボルネン系付加型重合体に対するノルボルネン系モノマーの転化率が、90%以下、好ましくは85%以下、より好ましくは80%であることが望ましい。

【0020】本発明において、重合後の反応溶液を直接乾燥させて、残存する未反応モノマーと炭化水素系溶媒を除去することが望ましい。

【0021】未反応モノマーと炭化水素系溶媒の除去する方法としては、たとえば、凝固法や直接乾燥法などが挙げられるが、好ましくは直接乾燥法によることが望ましい。

50 【0022】（3）本発明に係る「ノルボルネン系付加型重合体組成物」は、ノルボルネン系モノマーを、また

はノルボルネン系モノマーとその他の共重合可能なモノマーとを、付加重合してなり、前記(1)と同様のメルトフローレートを持つノルボルネン系付加型重合体と、老化防止剤とを含んでなることを特徴とする。

【0023】前記老化防止剤としては、フェノール系老化防止剤が好ましく、アルキル置換フェノール系老化防止剤が特に好ましい。老化防止剤の具体的例示については後述する。

【0024】前記老化防止剤の配合量は、前記ノルボルネン系付加型重合体100重量部に対して、通常0.01~5重量部、好ましくは0.01~1重量部の範囲である。

【0025】(4)本発明に係る「ノルボルネン系付加型重合体組成物」は、ノルボルネン系モノマーを、またはノルボルネン系モノマーとその他の共重合可能なモノマーとを、付加重合してなり、前記(1)と同様のメルトフローレートを持つノルボルネン系付加型重合体と、部分エーテル化合物、部分エステル化合物、フィラー、軟質重合体及びノルボルネン系(共)重合体およびその水素添加物と非相溶な化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物と、を含んでなることを特徴とする。部分エーテル化合物、部分エステル化合物、フィラー、軟質重合体及びノルボルネン系(共)重合体およびその水素添加物と非相溶な化合物の具体的例示については後述する。

【0026】本発明において、ノルボルネン系付加型重合体組成物に含まれる前記化合物としては、部分エーテル化合物、部分エステル化合物、および/または軟質重合体が好ましい。

【0027】前記化合物の配合量は、前記ノルボルネン系付加型重合体100重量部に対して、通常0.01~10重量部、好ましくは0.02~5重量部、特に好ましくは0.05~2重量部の範囲である。

【0028】前記重合体または重合体組成物は、各種成形体の成形材料として用いることができる。特に本発明の重合体または重合体組成物は透明性に優れるので、得られる成形体を光学用成形体として利用するのが好ましく、さらに好ましくは光学用成形体の中でも、フレネルレンズ、レンチキュラレンズ、導光板などの成形材料として用いることが望ましい。

【0029】本発明によれば、透明性が高く、成形加工性に優れ、しかも機械的強度と耐熱性とを兼ね備えたノルボルネン系付加型重合体及びその製造方法が提供される。また、本発明によれば、透明性が高く、成形加工性に優れ、しかも機械的強度と耐熱性とを兼ね備え、さらには耐黄色性や耐白濁性にも優れたノルボルネン系付加型重合体組成物が提供される。

【0030】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について説明する。

#### 【0031】ノルボルネン系付加型重合体

本発明のノルボルネン系付加型重合体は、ノルボルネン系モノマーの、またはノルボルネン系モノマーとその他の共重合可能なモノマーとの付加重合体からなり、特定のメルトフローレート(MFR)を有することを特徴とする。

【0032】ノルボルネン系モノマーとしては、付加重合するのであれば格別制限は無く、例えばビシクロ

[2.2.1]-ヘプト-2-エン(慣用名:ノルボルネン)、5-メチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5,5-ジメチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-エチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-ブチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-ヘキシル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-オクチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-オクタデシル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-エチリデン-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-メチリデン-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-ビニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-プロペニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-メトキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-シアノ-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-メトキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-エトキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-メチル-5-エトキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-5-エニル-2-メチルプロピオネイト、ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-5-エニル-2-メチルオクタネイト、ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物、5-ヒドロキシメチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5,6-ジ(ヒドロキシメチル)-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-1-プロピル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5,6-ジカルボキシ-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸イミド、5-シクロペンチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-シクロヘキセニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-フェニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-デカ-3,7-ジエン(慣用名ジシクロペンタジエン)、トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-デカ-3-エン、トリシクロ

[4. 4. 0.  $1^2 \cdot 5$ ] -ウンデカー-3, 7-ジェン、トリシクロ [4. 4. 0.  $1^2 \cdot 5$ ] -ウンデカー-3, 8-ジェン、トリシクロ [4. 4. 0.  $1^2 \cdot 5$ ] -ウンデカー-3-エン、テトラシクロ [7. 4. 0.  $1^1 \cdot 0 \cdot 1^3 \cdot 0^2 \cdot 7$ ] -トリデカー-2, 4, 6-11-テトラエン (1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレンともいう)、テトラシクロ [8. 4. 0.  $1^1 \cdot 1 \cdot 1^4 \cdot 0^3 \cdot 8$ ] -テトラデカー-3, 5, 7, 12-11-テトラエン (1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 5, 10, 10a-ヘキサヒドロアントラセンともいう)、テトラシクロ [4. 4. 0.  $1^2 \cdot 5 \cdot 1^7 \cdot 1^0$ ] -ドデカー-3-エン (単にテトラシクロドデセンともいう)、8-メチル-テトラシクロ [4. 4. 0.  $1^2 \cdot 5 \cdot 1^7 \cdot 1^0$ ] -ドデカー-3-エン、8-エチル-テトラシクロ [4. 4. 0.  $1^2 \cdot 5 \cdot 1^7 \cdot 1^0$ ] -ドデカー-3-エン、8-メチリデン-テトラシクロ [4. 4. 0.  $1^2 \cdot 5 \cdot 1^7 \cdot 1^0$ ] -ドデカー-3-エン、8-エチリデン-テトラシクロ [4. 4. 0.  $1^2 \cdot 5 \cdot 1^7 \cdot 1^0$ ] -ドデカー-3-エン、8-ビニル-テトラシクロ [4. 4. 0.  $1^2 \cdot 5 \cdot 1^7 \cdot 1^0$ ] -ドデカー-3-エン、8-プロペニル-テトラシクロ [4. 4. 0.  $1^2 \cdot 5 \cdot 1^7 \cdot 1^0$ ] -ドデカー-3-エン、8-メトキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0.  $1^2 \cdot 5 \cdot 1^7 \cdot 1^0$ ] -ドデカー-3-エン、8-メチル-8-メトキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0.  $1^2 \cdot 5 \cdot 1^7 \cdot 1^0$ ] -ドデカー-3-エン、8-ヒドロキシメチル-テトラシクロ [4. 4. 0.  $1^2 \cdot 5 \cdot 1^7 \cdot 1^0$ ] -ドデカー-3-エン、8-カルボキシ-テトラシクロ [4. 4. 0.  $1^2 \cdot 5 \cdot 1^7 \cdot 1^0$ ] -ドデカー-3-エン、8-シクロペンチル-テトラシクロ [4. 4. 0.  $1^2 \cdot 5 \cdot 1^7 \cdot 1^0$ ] -ドデカー-3-エン、8-シクロヘキシル-テトラシクロ [4. 4. 0.  $1^2 \cdot 5 \cdot 1^7 \cdot 1^0$ ] -ドデカー-3-エン、8-シクロヘキセニル-テトラシクロ [4. 4. 0.  $1^2 \cdot 5 \cdot 1^7 \cdot 1^0$ ] -ドデカー-3-エン、8-フェニル-テトラシクロ [4. 4. 0.  $1^2 \cdot 5 \cdot 1^7 \cdot 1^0$ ] -ドデカー-3-エン、ペンタシクロ [6. 5. 1.  $1^3 \cdot 6 \cdot 0^2 \cdot 7 \cdot 0^9 \cdot 1^3$ ] -ペンタデカー-3, 10-ジェン、ペンタシクロ [7. 4. 0.  $1^3 \cdot 6 \cdot 1^1 \cdot 0 \cdot 1^3 \cdot 0^2 \cdot 7$ ] -ペンタデカー-4, 11-ジェンなどが挙げられる。

【0033】これらのノルボルネン系モノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0034】ノルボルネン系付加型重合体中におけるノルボルネン系モノマー由来の繰返し結合単位の含有割合は、通常40~100mol%、好ましくは50~100mol%、より好ましくは55~100mol%、

特に好ましくは60~100mol%であるときに、機械的強度、透明性、及び耐熱性が高度にバランスされ好適である。

【0035】ノルボルネン系モノマーと共重合可能なその他のモノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数2~20のエチレンまたは $\alpha$ -オレフィン；

シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3, 4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノー-1H-インデンなどのシクロオレフィン； 1, 4-ヘキサジェン、4-メチル-1, 4-ヘキサジェン、5-メチル-1, 4-ヘキサジェン、1, 7-オクタジェンなどの非共役ジェン； などが挙げられる。

【0036】これらのノルボルネン系モノマーと共重合可能なその他のモノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。ノルボルネン系付加型重合体中のその他の共重合可能なモノマー由来の繰返し結合単位の含有割合は、ノルボルネン系モノマー由来の繰返し結合単位の残部であり、通常0~60mol%、好ましくは0~50mol%、より好ましくは0~45mol%、特に好ましくは0~40mol%の範囲である。

【0037】本発明におけるノルボルネン系付加型重合体のMFRは、280°C、荷重2.16kgfでJIS-K-6719に基づき測定した値で、60~200g/10min、好ましくは65~190g/10min、より好ましくは70~180g/10minの範囲である。ノルボルネン系付加型重合体のMFRが過度に低いと成形加工性に劣り、また逆に、過度に高いと機械的強度に劣り、薄くて、大画面サイズの光学用成形体が製造しにくく、またバリが発生するなどの成形性にも劣ることがあり、いずれも好ましくない。MFRが60~200g/10minのノルボルネン系付加型重合体を用いて成形すると、薄くて、大画面な成形体が微細形状パターンを含め、成形することが可能となる。

【0038】本発明におけるノルボルネン系付加型重合体樹脂の3mm厚平板を3/4インチ半径のミサイル型重りでJIS-K-7211により測定した落錐衝撃試験の50%破壊エネルギーは、格別な限定はないが、通常0.01J以上、好ましくは0.05J以上であると

き、機械的強度がさらに優れ、薄くて、大画面サイズの成形体の成形材料として好適である。

【0039】本発明におけるノルボルネン系付加型重合体樹脂のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常  $70^{\circ}\text{C}$  以上、好ましくは  $70\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは  $80\sim 200^{\circ}\text{C}$  であるときに、耐熱性と成形加工性とが高度にバランスされ好適である。

【0040】本発明におけるノルボルネン系付加型重合体樹脂の、 $25^{\circ}\text{C}$  における ASTM-D542 準拠で測定した屈折率は、使用目的により適宜選択すれば良いが、通常  $1.40\sim 1.70$ 、好ましくは  $1.50\sim 1.60$  であり、より好ましくは  $1.52\sim 1.56$  であるときに、光学用成形材料として好適である。

【0041】本発明におけるノルボルネン系付加型重合体の製造方法は、上記ノルボルネン系モノマーを、またはノルボルネン系モノマーとその他の共重合可能なモノマーとを、炭化水素系溶媒中、付加重合触媒の存在下で重合して得ることができる。

【0042】ノルボルネン系モノマーとその他共重合可能なモノマーの割合は、前記ノルボルネン系付加型重合体中における各モノマー由来の結合単位の割合になるように適宜選択される。

【0043】炭化水素系溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；  $n$ -ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂肪族脂環炭化水素；などが挙げられ、好ましくは芳香族炭化水素、脂肪族脂環炭化水素であり、その中でもトルエン、シクロヘキサン、シクロオクタンなどがより好ましく、最も好ましくはトルエン、シクロヘキサンである。これらの炭化水素系溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0044】付加重合触媒としては、常法に従い使用すればよく、例えば特開昭60-168, 708号公報、特開昭61-120, 816号公報、特開平2-173, 112号公報、特開平5-9, 223号公報などで開示されているものが用いられる。具体的にはチーグラ触媒やメタロセン触媒などが挙げられる。

【0045】チーグラ触媒としては、バナジウム系化合物とアルキルアルミニウム系化合物のような還元剤とよりなる触媒が挙げられる。具体的には可溶性のバナジウム化合物、及び有機アルミニウムから形成される触媒を用いて製造する。バナジウム化合物の具体例として、 $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ,  $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{VO}(\text{O}-i\text{-iso-C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}$ ,  $\text{VO}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ ,  $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{VOBr}_2$ ,  $\text{VOCl}_2$ , 及び  $\text{VO}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  などがあ

る。独で、あるいは組み合わせる使用することができる。

【0046】メタロセン触媒としては、通常、メタロセン（遷移金属成分）、及び有機アルミニウムから形成される触媒を用いて製造する。メタロセンの遷移金属としては、例えば、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、及びタンタル等が挙げられ、好ましくはジルコニウム及びハフニウムであり、より好ましくはジルコニウムを用いると、触媒の活性の制御を行いやすく、好適である。

【0047】かかる遷移金属を有するメタロセンの具体例としては、 $rac$ -ジメチルシリル-ビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジメチルゲルミル-ビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -フェニルメチルシリル-ビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -フェニルビニルシリル-ビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、1-シラシクロブチル-ビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジフェニルシリル-ビス(1-インデニル)ハフニウムジクロリド、 $rac$ -ジフェニルメチルシリル-ビス(1-インデニル)ハフニウムジクロリド、 $rac$ -ジフェニルシリル-ビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(9-フルオレニル)シクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、イソプロピレン(9-フルオレニル)シクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド等が挙げられる。これらの中でも特に好ましいのは、 $rac$ -ジメチルシリル-ビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -フェニルメチルシリル-ビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -フェニルビニルシリル-ビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジフェニルシリル-ビス(1-インデニル)ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(9-フルオレニル)シクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、またはイソプロピレン(9-フルオレニル)シクロペンタジエニルジルコニウムジクロリドが挙げられる。これらのメタロセンは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0048】チーグラ触媒とメタロセン触媒における有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムアルコキシド、アルキルアルミニウムセスキアルコキシド、部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムセスキハライド、アルキルアルミニウムジハライドのように部分的に水素化されたアルキルアルミニウムならびに部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムを挙げることができる。これらの中では、特にアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムジハライド、アルキルアルミニウムまたはこれらの混合



物(アルミノキサン)を用いるのが好ましい。これらの有機アルミニウム化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0049】本発明においては、目的とするMFRのノルボルネン系付加型重合体を重合し、かつ特定の範囲におけるMFRを効率的に得るためにはメタロセン触媒が好ましい。

【0050】本実施形態において、メタロセンと有機アルミニウム化合物は、モノマーと接触させる前に両者を予備混合することで重合活性が顕著に増大して好ましい。この予備混合は、炭化水素系溶媒中の有機アルミニウム溶液にメタロセンを溶解して行われる。予備混合時間は、通常10分～100時間であり、好ましくは10分～1時間である。このときの溶液温度は、0～100℃であり、好ましくは0～70℃である。

【0051】付加重合する場合、通常溶媒中で、重合温度は通常0～100℃、好ましくは0～80℃、より好ましくは0～60℃の範囲にあり、重合圧力は0～10kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは2～9kg/cm<sup>2</sup>、より好ましくは4～8kg/cm<sup>2</sup>とし、反応時間を0～120分、好ましくは、5～90分、より好ましくは10～60分とすることで本発明におけるMFRを任意に選定することができる。メタロセン触媒の使用量は、遷移金属原子として、通常1～10<sup>-5</sup>mmol/リットル、好ましくは10<sup>-1</sup>～10<sup>-3</sup>mmol/リットルである。また有機アルミニウム化合物の使用量は、重合反応系内の遷移金属原子に対するアルミニウム原子の比(A1/M)として表すと、通常は1～10,000、好ましくは2～1,000、特に好ましくは3～100の範囲内にある。

【0052】付加重合反応は、通常メタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール化合物を反応停止剤として使用し、重合反応系内に添加することにより、停止終了することができる。反応停止を実行するには、重合反応に使用したノルボルネン系モノマーが付加型重合体へ転化した割合を転化率と定義した場合に、転化率が通常90%以下、好ましくは85%以下、より好ましくは80%以下の時点で行うことが望ましい。通常、重合反応が進行するにつれて重合体は(時間とともに)成長するが、反応系内の付加型重合触媒濃度と、ノルボルネン系モノマー濃度が重合反応を進行させるに十分な濃度である場合(つまり反応の初期から中期段階)には重合反応速度はほぼ一定で推移し、時間をある程度の反応停止の目安として使用することにより(例えば、重合反応中の反応液のサンプル採取をある一定の時間毎に行い、モノマー量を定量して重合反応系内のモノマー消費速度を求める)、目的のMFRを与える時点を予測し、反応停止を実行することによって目的の付加型重合体を得ることができる。反応系内の付加型重合触媒濃度と、ノルボルネン系モノマー濃度が重合反応を進行させるに希薄

な濃度である場合(つまり、反応の終期段階)には時間を目安として目的のMFRを与える時点を予測して反応停止を行うことが困難となってくる。特に本発明のように高いMFR値を有する付加型重合体を得ようとする場合には、前記の転化率の範囲の時点で反応停止を実行することにより、MFRの制御を容易に達成することができる。特に高いMFRの付加型重合体を得ようとする場合、転化率が90%を超える時点で反応を停止しても、目的のMFRが最終的に得られない可能性が高くなる。これは重合反応の終期における重合反応速度の変化が、その段階での付加型重合触媒濃度、反応温度などの因子の影響を受けるために予測しがたいためである。

【0053】反応を停止した後は、触媒残査を除去し、次いで未反応モノマーと炭化水素系溶媒を除去して本発明のノルボルネン系付加型重合体を得ることができる。未反応モノマーや炭化水素系溶媒の除去方法としては、貧溶媒との混合により、樹脂成分を析出させることにより凝固を行う凝固法や直接乾燥法などがあるが、直接乾燥法が貧溶媒等の揮発性成分の新たな添加を必要とせず、揮発成分の絶対量自体を最小限に行うことができるので上記のように、故意に途中で重合反応を停止させ、未反応モノマーを残留させる場合には、その分離が容易であり好適である。直接乾燥法は、通常減圧条件下、生産性の観点から好ましくは加熱を伴う減圧条件下に付加型重合体を含有する重合反応液を置くことにより重合体成分以外の未反応モノマーを含む揮発性成分を揮発除去させて付加型重合体と分離し、揮発除去された揮発性成分を改めてコンデンサー等の装置により凝縮し、その後に必要に応じて蒸留等の工程を経由してそれぞれ回収することにより行われる。直接乾燥法には、遠心薄膜連続蒸発乾燥機、界面熱交換型連続反応器型乾燥機、高粘度リアクタ装置など公知の装置を用いて行うことができる。

【0054】直接乾燥における乾燥機内部の減圧度、温度、などの条件はその装置によって適宜選択され限定されないが、減圧度は通常、500Torr以下、好ましくは450Torr以下、より好ましくは400Torr以下で行われ、温度は通常室温以上、好ましくは50℃以上、より好ましくは100℃以上で行われる。減圧度、温度をこのような範囲とすることで、重合溶液中の未反応モノマーが良好に分離除去されて好ましい。また直接乾燥を良好に行うためには、前記転化率の下限を好ましくは25%以上、より好ましくは30%以上とすることが必要である。転化率を25%以上とすることにより、最終的に回収された重合体中に未反応モノマーが高い濃度で残留するおそれが少なくなり好ましい。

#### 【0055】重合体組成物

本発明の重合体組成物は、上記ノルボルネン系付加型重合体に老化防止剤を含んでなることを特徴とする。

【0056】老化防止剤としては、フェノール系老化防

止剤、リン系老化防止剤、イオウ系老化防止剤などが挙げられるが、これらの中でも、フェノール系老化防止剤が好ましく、アルキル置換フェノール系老化防止剤が特に好ましい。これらの老化防止剤を配合することにより、透明性、低吸水性、機械的強度などの諸特性を低下させることなく、成形時の黄変や成形物の酸化劣化を防止できるので、ピックアップレンズ、Fθレンズ、フレネルレンズ、レンチキュラレンズ、導光板などの光学用成形体用途に好適である。

【0057】フェノール系老化防止剤としては、従来公知のものが使用でき、例えば、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2, 4-ジ-*t*-アミル-6-(1-(3, 5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニルアクリレートなどの特開昭63-179, 953号公報や特開平1-168, 643号公報に記載されるアクリレート系化合物；オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス(メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニルプロピオネート)メタン[すなわち、ペンタエリスリメチル-テトラキス(3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオネート)]、トリエチレングリコールビス(3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート)などのアルキル置換フェノール系化合物；6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-2, 4-ビスオクチルチオ-1, 3, 5-トリアジン、4-ビスオクチルチオ-1, 3, 5-トリアジン、2-オクチルチオ-4, 6-ビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-オキシアニリノ)-1, 3, 5-トリアジンなどのトリアジン基含有フェノール系化合物；などが挙げられる。

【0058】リン系老化防止剤としては、一般の樹脂工業で通常使用される物であれば格別な限定はなく、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、10-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイドなどのモノホスファイト系化合物；4, 4'-*t*-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル-ジ-トリデシルホスファイト)、4,

4' イソプロピリデンビス(フェニル-ジ-アルキル(C<sub>12</sub>~C<sub>18</sub>)ホスファイト)などのジホスファイト系化合物などが挙げられる。これらの中でも、モノホスファイト系化合物が好ましく、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイトなどが特に好ましい。

【0059】イオウ系老化防止剤としては、例えば、ジラウリル3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3, 3'-チオジプロピオネート、ラウリルステアリル3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス(β-ラウリル-チオ-プロピオネート、3, 9-ビス(2-ドデシルチオエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカンなどが挙げられる。

【0060】これらの老化防止剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0061】老化防止剤の配合量は、本発明の目的を損なわれない範囲で適宜選択されるが、本発明のノルボルネン系付加型重合体100重量部に対して通常0.001~5重量部、好ましくは0.01~1重量部の範囲である。この範囲であるときに本発明の重合体組成物を用いて成形してなる各種成形体の黄変や焼けを防止でき、しかも高精細なパターン形状の維持が長期間可能となる。

【0062】本発明の重合体組成物は、上記ノルボルネン系付加型重合体と、(1)部分エーテル化合物、部分エステル化合物、(2)有機または無機フィラー、

(3)軟質重合体、および(4)ノルボルネン系重合体またはその水素添加物と非相溶性化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類の化合物を含んでなることを特徴とする。これらの物質を配合することにより透明性、低吸水性、機械的強度などの諸特性を低下させることなく、長時間の高温高湿度環境下での白濁が防止でき、Fθレンズ、フレネルレンズ、レンチキュラレンズ、導光板などの光学用成形体用途に好適である。

【0063】これらの中でも、(1)部分エーテル化合物、部分エステル化合物、および(3)軟質重合体が、透明性、耐熱性、成形加工性、および高温高湿度環境下における白濁防止効果とを高度にバランスさせ好適である。

【0064】(1)部分エーテル化合物、部分エステル化合物

本発明に使用される「部分エーテル化合物」とは、アルコール性化合物の1種であり、少なくとも1個のアルコール性水酸基と少なくとも1個のエーテル結合を有する化合物のことである。また「部分エステル化合物」とは、アルコール性化合物の1種であり、少なくとも1個のアルコール性水酸基と少なくとも1個のエステル結合

とを有する化合物のことである。このような少なくとも 1 個のアルコール性水酸基と少なくとも 1 個のエーテル結合を有する化合物、あるいは、少なくとも 1 個のアルコール性水酸基と少なくとも 1 個のエステル結合とを有する有機化合物を、ノルボルネン系付加型重合体に配合することで、高温高湿度環境下での白濁を防止でき、高い透明性を維持することが可能である。

【0065】少なくとも 1 個のアルコール性水酸基と少なくとも 1 個のエーテル結合を有する化合物とは、フェノール性の水酸基ではないアルコール性の水酸基を少なくとも 1 個と、分子中にエーテル結合単位を少なくとも 1 個有する有機化合物であれば特に限定はされない。例えば 2 価以上の多価アルコール、より好ましくは 3 価以上の多価アルコール、さらに好ましくは 3～8 個の水酸基を有する多価アルコールなどの水酸基の 1 つがエーテル化された部分エーテル化合物が挙げられる。

【0066】また、少なくとも 1 個のアルコール性水酸基と少なくとも 1 個のエステル結合を有する化合物とは、フェノール性の水酸基ではないアルコール性の水酸基を少なくとも 1 個と、分子中にエステル結合単位を少なくとも 1 個有する有機化合物であれば特に限定はされない。例えば 2 価以上の多価アルコール、より好ましくは 3 価以上の多価アルコール、さらに好ましくは 3～8 個の水酸基を有する多価アルコールなどの水酸基の 1 つがエステル化された部分エステル化合物が挙げられる。

【0067】2 価以上の多価アルコールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセロール、トリグリセロール、ジペンタエリスリトール、1, 6, 7-トリヒドロキシ-2, 2-ジ(ヒドロキシメチル)-4-オキソヘプタン、ソルビトール、2-メチル-1, 6, 7-トリヒドロキシ-2-ヒドロキシメチル-4-オキソヘプタン、1, 5, 6-トリヒドロキシ-3-オキソヘキサペンタエリスリトール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートなどが挙げられるが、これらのうち、特に 3 価以上の多価アルコール、さらには 3～8 個の水酸基を有する多価アルコールが好ましい。また部分エステル化合物を得る場合には、 $\alpha$ 、 $\beta$ -ジオールを含む部分エステル化合物が合成可能なグリセロール、ジグリセロール、トリグリセロールなどが好ましい。

【0068】このような部分エーテル化合物および部分エステル化合物として、具体的には例えば、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンモノベヘネート、ジグリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリンジラウレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールモノラウレート、ペンタエリスリトールモノベヘネート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールジラウレート、ペンタエリスリトールトリ

ステアレート、ジペンタエリスリトールジステアレートなどの多価アルコールのエーテル化合物、エステル化合物；

3-(オクチルオキシ)-1, 2-プロパンジオール、3-(デシルオキシ)-1, 2-プロパンジオール、3-(ラウリルオキシ)-1, 2-プロパンジオール、3-(4-ノニルフェニルオキシ)-1, 2-プロパンジオール、1, 6-ジヒドロキシ-2, 2-ジ(ヒドロキシメチル)-7-(4-ノニルフェニルオキシ)-4-オキソヘプタン、p-ノニルフェニルエーテルとホルムアルデヒドの縮合体とグリシドールの反応により得られるエーテル化合物、p-オクチルフェニルエーテルとホルムアルデヒドの縮合体とグリシドールの反応により得られるエーテル化合物、p-オクチルフェニルエーテルとジシクロペンタジエンの縮合体とグリシドールの反応により得られるエーテル化合物などが挙げられる。これらの多価アルコールのエーテル化合物またはエステル化合物は単独でまたは 2 種以上を組み合わせ使用される。

【0069】これらの多価アルコールの部分エーテル化合物または部分エステル化合物の分子量は特に限定されないが、通常 500～2,000、好ましくは 800～1,500 のものが、透明性の低下も少なく好ましい。

【0070】(2) 有機または無機フィラー  
有機、または無機のフィラーは、高分子工業で通常使用されるものであれば、特に限定はされない。

【0071】有機フィラーとしては、通常の有機重合体粒子または架橋有機重合体粒子を用いることができる。具体的には、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチル-1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、ポリ1-ブテンなどのポリオレフィン；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロブレン、塩素化ゴムなどのハロゲン含有ビニル重合体；ポリアリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル・スチレン・アクリル酸エステル(共)重合体などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸またはその誘導体から誘導された(共)重合体；ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリマレイン酸ビニル、ポリビニルピチラル、ポリアリルフタレート、ポリアリルメラチン、エチレン・酢酸ビニル共重合体などの不飽和アルコール及びアミンまたはそのアシル誘導体またはアセタールから誘導された重合体；ポリエチレンオキシド、またはビスグリシジルエーテルから誘導された重合体；ポリスチレン；ポリフェニルオキシド；ポリカーボネート；ポリスルホン；ポリウレタン；及び尿素樹脂；ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12などのポリアミド；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレ

10

20

30

40

50

フタレート、ポリ 1, 4-ジメチロール・シクロヘキサントレフタレートなどのポリエステル； フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、尿素・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂などのアルデヒドとフェノール、尿素またはメラミンとから誘導された架橋構造を有する重合体、例えば、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、セルロースエーテルなどの天然高分子化合物； などの粒子または架橋粒子を挙げることができる。

【0072】無機フィラーとは、1 族、2 族、4 族、6 族、7 族、8~10 族、11 族、12 族、13 族、14 族元素の酸化物、水酸化物、硫化物、窒素化物、ハロゲン化物、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、燐酸塩、亜燐酸塩、有機カルボン酸塩、珪酸塩、チタン酸塩、硼酸塩およびそれらの含水化合物、これらを中心とする複合化合物、これらの化学的組成を持つ天然鉱物粒子である。具体的には、フッ化リチウム、硼砂（硼酸ナトリウム含水塩）などの 1 族元素化合物；炭酸マグネシウム、燐酸マグネシウム、酸化マグネシウム、塩化マグネシウム、酢酸マグネシウム、フッ化マグネシウム、チタン酸マグネシウム、珪酸マグネシウム、珪酸マグネシウム含水塩（タルク）、炭酸カルシウム、燐酸カルシウム、亜燐酸カルシウム、硫酸カルシウム（石膏）、酢酸カルシウム、テレフタル酸カルシウム、水酸化カルシウム、珪酸カルシウム、フッ化カルシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、炭酸バリウム、燐酸バリウム、硫酸バリウム、亜燐酸バリウムなどの 2 族元素化合物；二酸化チタン（チタニア）、一酸化チタン、窒化チタン、二酸化ジルコニウム（ジルコニア）、一酸化ジルコニウムなどの 4 族元素化合物；二酸化モリブデン、三酸化モリブデン、硫化モリブデンなどの 6 族元素化合物；塩化マンガン、酢酸マンガンなどの 7 族元素化合物；塩化コバルト、酢酸コバルトなどの 8~10 族元素化合物；

沃化第一銅などの 11 族元素化合物；酸化亜鉛、酢酸亜鉛などの 12 族元素化合物；酸化アルミニウム（アルミナ）、フッ化アルミニウム、アルミノシリケート（珪酸アルミナ、カオリン、カオリナイト）などの 13 族元素化合物；酸化珪素（シリカ、シリカゲル）、石墨、カーボン、グラファイト、ガラスなどの 14 族元素化合物；カーナル石、カイナイト、雲母（マイカ、キンウンモ）、パイロース鉱などの天然鉱物の粒子が挙げられる。

【0073】無機フィラーの平均粒径は、電子顕微鏡などにより、3, 000~5, 000 個の粒子の直径から測定される平均粒径で、0. 05~50  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 0. 1~30  $\mu\text{m}$  の範囲である。また針状粒子よりも長辺と短辺の長さの比が 2 対 1 以下である球状粒子が好ましい。フィラーの大きさがこの範囲にある時に、透明性と高温高湿度環境下での白濁防止効果との高度なバランスが得られる。

### 【0074】(3) 軟質重合体

軟質重合体は、ガラス転移温度が 40°C 以下の重合体であって、通常のゴム質重合体および熱可塑性エラストマーが含まれる。なお、ブロック共重合したゴム質重合体などでガラス転移温度が 2 点以上ある場合は、最も低いガラス転移温度が 40°C 以下であれば本発明のガラス転移温度が 40°C 以下のゴム質重合体として用いることができる。

【0075】熱可塑性エラストマーの例としては、イソプレングム、その水素添加物；クロロプレングム、その水素添加物；エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体などの飽和ポリオレフィンゴム；エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、 $\alpha$ -オレフィン・ジエン共重合体、ジエン共重合体、イソブチレン・イソブレン共重合体、イソブチレン・ジエン共重合体などのジエン系共重合体、これらのハロゲン化物、ジエン系重合体またはそのハロゲン化物の水素添加物；アクリロニトリル・ブタジエン共重合体、その水素添加物；フッ化ビニリデン・三フッ化エチレン共重合体、フッ化ビニリデン・六フッ化プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン・六フッ化プロピレン・四フッ化エチレン共重合体、プロピレン・四フッ化エチレン共重合体などのフッ素ゴム；ウレタンゴム、シリコーンゴム、ポリエーテル系ゴム、アクリルゴム、クロルスルホン化ポリエチレンゴム、エピクロロヒドリウム、プロピレンオキサイドゴム、エチレンアクリルゴムなどの特殊ゴム；ノルボルネン系単量体とエチレンまたは  $\alpha$ -オレフィンの共重合体、ノルボルネン系単量体とエチレンと  $\alpha$ -オレフィンの三元共重合体、ノルボルネン系単量体の開環重合体、ノルボルネン系単量体の開環重合体水素添加物などのノルボルネン系ゴム質重合体；乳化重合または溶液重合したスチレン・ブタジエン・ゴム、ハイスチレンゴムなどのランダムまたはブロック・スチレン・ブタジエン系共重合体、これらの水素添加物；スチレン・ブタジエン・スチレン・ゴム、スチレン・イソブレン・スチレン・ゴム、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン・ゴムなどの芳香族ビニル系モノマー・共役ジエンのランダム共重合体、これらの水素添加物；スチレン・ブタジエン・スチレン・ゴム、スチレン・イソブレン・スチレン・ゴム、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン・ゴムなどの芳香族ビニル系モノマー・共役ジエンの直鎖状または放射状ブロック共重合体、それらの水素添加物などのスチレン系熱可塑性エラストマーをはじめ、ウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、1, 2-ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー、塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマーなどの熱可塑性エラストマー；  
等が挙げられる。

【0076】これらの中でも、芳香族ビニル系モノマー

と共役ジエン系モノマーの共重合体、およびその水素添加物が、ノルボルネン系重合体またはその水素添加物との分散性が良くて好ましい。芳香族ビニル系モノマーと共役ジエン系モノマーの共重合体はブロック共重合体でもランダム共重合体でも良い。耐候性の点から芳香環以外の部分を水素添加しているものがより好ましい。具体的には、スチレン・ブタジエンブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体、スチレン・イソプレン・ブロック共重合体、スチレン・イソプレン・スチレン・ブロック共重合体、およびこれらの水素添加物、スチレン・ブタジエン・ランダム共重合体およびこれらの水素添加物などが挙げられる。

【0077】(4) ノルボルネン系重合体またはその水素添加物と非相溶な化合物

前記ノルボルネン系付加型重合体と非相溶な化合物としては、前記部分エーテル化合物および部分エステル化合物や、有機または無機フィラー、軟質重合体以外の化合物であって、且つノルボルネン系付加型重合体と非相溶な化合物等が挙げられる。ノルボルネン系付加型重合体と非相溶な化合物は、ノルボルネン系付加型重合体に完全に溶解しない非相溶化合物であれば特に限定はされない。非相溶については、樹脂工業界の常法に従って判断される。例えば、ノルボルネン系付加型重合体 100 重量部に対し、化合物 5 重量部を熔融混合した組成物を、電子顕微鏡で 10 万倍に拡大観察し、10 cm×15 cm の範囲の中に 1 mm<sup>2</sup> 以上のドメインまたは粒子を少なくとも 1 個所有するものを非相溶と定義することができる。

【0078】非相溶な化合物としては、通常、ノルボルネン系付加型重合体以外のその他の樹脂が用いられる。ノルボルネン系付加型重合体と非相溶なその他の樹脂としては、例えば、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、などのポリエーテルまたはポリチオエーテル；芳香族ポリエステル、ポリアリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルケトンなどのポリエステル系重合体；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ 4-メチルペンテン-1 などの鎖状ポリオレフィン系重合体；ポリメチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートとメチルメタクリレート共重合体、ポリアクリロニトリルスチレン (AS 樹脂) などの汎用の透明樹脂；アクリル樹脂；MS 樹脂；液晶プラスチックなどが挙げられる。

【0079】これらのノルボルネン系付加型重合体に非相溶の化合物を添加すると、多くの場合、成形品に多数の分散したマイクロドメインが形成される。マイクロドメインを形成する場合には、電子顕微鏡で観察したドメインの平均粒径  $[(\text{長径} + \text{短径}) / 2]$  は、通常 0.001 ~ 0.5  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 0.005 ~ 0.3  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは 0.01 ~ 0.2  $\mu\text{m}$  の大きさである時

に、成形品の透明性と、高温高湿環境下での白濁防止効果が高度にバランスされ好適である。

【0080】本発明においては上記 (1) ~ (4) の化合物はノルボルネン系付加型重合体に適量配合する。配合量はノルボルネン系付加型重合体と配合剤の組み合わせによって決まる。配合量としては、ノルボルネン系付加型重合体 100 重量部に対して、通常 0.01 ~ 10 重量部、好ましくは 0.02 ~ 5 重量部、特に好ましくは 0.05 ~ 2 重量部の割合で配合する。配合量が上記範囲にある場合に、成形品の耐熱性、透明性と、高温高湿環境下における白濁防止効果が高度にバランスされて好適である。

#### 【0081】その他の成分

本発明のノルボルネン系付加型重合体組成物には、必要に応じて、その他の樹脂や紫外線吸収剤、光安定剤、近赤外線吸収剤、染料や顔料などの着色剤、滑剤、可塑剤、帯電防止剤、蛍光増白剤などのその他の配合剤配合剤を単独であるいは 2 種以上混合して用いることができ、その配合量は本発明の目的を損ねない範囲で適宜選択される。

#### 【0082】成形材料

本発明のノルボルネン系付加型重合体または重合体組成物は、各種成形品を成形するための成形材料として用いることができる。特に、本発明の重合体組成物の製造方法としては、ノルボルネン系付加型重合体と上記成分を混合して得ることができる方法であれば特に限定されない。混合方法としては、ノルボルネン系付加型重合体の中にこれらの配合剤が十分に分散される方法であれば、特に限定されない。例えば、ミキサーや一軸混練機、二軸混練機などで樹脂を熔融した状態で上記成分を混練する方法や、適当な溶剤に溶解して分散させて凝固法、キャスト法、または直接乾燥法により溶剤を除去する方法などがある。二軸混練機を用いる場合、混練後は、通常は熔融状態で棒状に押し出し、ストランドカッターで適当な長さに切り、ペレット化して用いられることが多い。なお、混練する場合には、一般に、樹脂のガラス転移温度を  $T_g$  とすると、 $T_g$  よりも 20 ~ 150 °C 高い領域における樹脂温度で十分にシエアをかける。樹脂温度が低いと粘度が高くなり混練が困難であり、高すぎると樹脂や配合剤などが劣化し、粘度や融点の差により両者をうまく混練できない。

#### 【0083】成形体

本発明のノルボルネン系付加型重合体または重合体組成物からなる前記成形材料を用いて各種成形体を成形することができる。成形方法としては、従来公知の成形方法に従えば良く、射出成形、プレス成形、押出ブロー成形、射出ブロー成形、多層ブロー成形、コネクションブロー成形、二重壁ブロー成形、延伸ブロー成形、真空成形、回転成形などが挙げられる。成形精度からは、射出成形、プレス成形が好ましい。成形時の樹脂の熔融温度

は重合体の種類によっても異なるが、通常 100～400℃、好ましくは 200～350℃である。

【0084】かくして得られる成形体は、機械的強度、成形加工性に優れており、医療用器材をはじめとして広範な分野において有用である。具体的には、例えば、医療用器材；電気絶縁材料；電子部品処理用器材；光学用成形体（光学部材）；受光素子用窓透の電子部品用途；窓、機器部品、ハウジング等の構造材料や建材；バンパー、ルームミラー、ヘッドランプカバー、テールランプカバー、インストルメントパネル等の自動車用器材；スピーカーコーン材、スピーカー用振動素子、電子レンジ容器等の電気用器材；ボトル、リターナブルボトル、哺乳瓶等の食品用容器；ラップ等の包装材料；フィルム、シート、ヘルメット等の種々の用途に利用できる。

#### 【0085】（１）医療用器材

医療用器材としては、例えば、ボトル、ボトルキャップ、バイアル、アンプル、プレフィルドシリンジ、輸液用バッグ、密封薬袋、プレス・スルー・パッケージ、点眼薬容器等の液体、粉体、または固体の薬品（医薬品を含む）容器；血液検査用のサンプリング用試験管、採血管、検査セル、検体容器等のサンプル容器；シリンジ、シリンジ用ロッド等の医療用具；メス、鉗子、ガーゼ、コンタクトレンズ等の医療器具等の滅菌容器；ビーカー、シャーレ、フラスコ、試験管、遠心管等の実験・分析器具；医療検査用プラスチックレンズ等の医療用光学部品；医量用輸液チューブ、カテーテル、配管、継ぎ手、バルブ、フィルター等の配管材料；義歯床、義歯、人工心臓、人造歯根、人工骨、人工関節等の人工臓器やその部品；等が例示される。特に、薬品（医薬品を含む）容器やプレフィルドシリンジ、シリンジ類等においては、従来の樹脂製のものに比べて、透明性、耐熱性、耐薬品性等のほかに、耐衝撃性、機械強度、耐蒸気滅菌性に優れているという特性が活かされる。

#### 【0086】（２）電気絶縁材料

得られる成形体は、低誘電率、低誘電正接等の電気特性、及び耐衝撃性、フィルム強度等の機械的強度に優れ、電気絶縁材料として広範な分野において有用である。例えば、電線・ケーブル用被覆材料、民生用・産業用電子機器、複写器、コンピューター、プリンター、テレビ、ビデオデッキ等のOA機器、計器類の絶縁材料等の一般絶縁材料；通信用、電子機器用、電気機器用、電力用、中・低圧進相用等のフィルムコンデンサー；硬質プリント基板、フレキシブルプリント基板、多層プリント配線板等の回路基板、特に高周波特性が要求される、衛星通信機器用等の高周波回路基板；液晶基板、光メモリー、自動車や航空機のデフロスタ等の面発熱体等の透明導電性フィルムの基材；トランジスタ、I

一、コネクタ、スイッチ、センサー等の電気、電子部品の封止材料；パラボラアンテナ、フラットアンテナ、レーダードームの構造部材；等に用いることができる。

#### 【0087】（３）電子部品処理用器材

得られる成形体は、物理的性質等のほかに、樹脂から溶出する不純物等が実質的に無く、また、電子部品処理用に用いられる薬品の多く、特に、硫酸を除くほとんどの強酸に対して耐性を有することから、電子部品処理用器材として、好ましい性質を有する。電子部品処理用器材とは、①IC、LSI等の半導体やハイブリッドIC、液晶表示素子、発光ダイオード等の電子部品と接触する器材、②ウエハ、液晶基板、これらに透明電極層や保護層等を積層したもの等の製造中間体と接触する器材、及び③電子部品の製造工程において、製造中間体の処理に用いる薬液や超純水等の処理液と接触する器材をいう。

①電子部品と接触する器材、及び②電子部品の製造中間体と接触する器材としては、例えば、タンク、トレイ、キャリア、ケース等の処理用、移送用容器；キャリアテープ、セパレーション・フィルム等の保護材；等が挙げられる。

③処理液と接触する器材としては、例えば、パイプ、チューブ、バルブ、シッパー、流量計、フィルター、ポンプ等の配管類；サンプリング容器、ボトル、アンプル、バッグ等の液用容器類；等が挙げられる。

#### 【0088】（４）光学用成形体（光学部材）

得られる成形体は、透明性、耐熱性、低吸水性に優れ、機械的強靱性も有しているため、光学用成形体として広範な分野で有用である。例えば、光ディスク、光ファイバー、光カード、光学レンズ、フレネルレンズ、レンチキュラレンズ、光学ミラー、液晶表示素子基板、導光板、光拡散板、偏光フィルム、位相差フィルム、光拡散シート、プリズムシート、集光シート、自動車の窓材やルーフ材、航空機用窓材、自動販売機用窓材、ショーウィンドー材、ショーケース材等が挙げられる。上記成形品の中でも、本発明のノルボルネン系付加型重合体及びその組成物は、特に透明性に優れることから、光学用成形体として利用するのが好適である。さらに、光学用成形体の中でも、本発明のノルボルネン系付加型重合体及びその組成物は、透明性、機械的強度、成形加工性、及び耐熱性を高度にバランスしていることから、薄肉かつ大型で、微細形状パターンを有するフレネルレンズ、レンチキュラレンズ、導光板などに利用するのが好適である。

#### 【0089】

【実施例】以下、本発明をさらに具体化した実施例に基づき、比較例と比較して説明するが、本発明はこれらの実施例には限定されない。なお、以下の実施例および比較例において、「部」や「％」は、特に断りのない限りは重量基準である。以下の実施例および比較例におい

10

20

30

40

50

て、各種物性の測定法は次のとおりである。

【0090】(1) 数平均分子量 ( $M_n$ )、重量平均分子量 ( $M_w$ )、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、特に記載がない限り、シクロヘキサンを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によるポリイソプレレン換算値として測定した。

【0091】(2) 屈折率は、 $25^\circ\text{C}$  における ASTM-D542 準拠で測定した値とする。

【0092】(3) ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、JIS-K7121 に基づいて測定した値とする。

【0093】(4) ノルボルネン系付加型重合体中のノルボルネン系モノマーの割合は、 $^{13}\text{C}$ -NMR により算出した。

【0094】(5) メルトフローレート (MFR) は、JIS-K6719 に基づいて、 $280^\circ\text{C}$ 、荷重  $2.16\text{kgf}$  の荷重で測定した。なお、MFR 測定におけるダイの穴径  $\phi$  は  $2.095 \pm 0.03\text{mm}$ 、ピストン移動距離は  $25.0 \pm 0.25\text{mm}$  で規定している。

【0095】(6) 落錘衝撃試験の 50% 破壊エネルギーは、 $3\text{mm}$  厚平板を  $3/4$  インチ半径のミサイル型重り (20) で JIS-K-7211 に基づいて測定した。

【0096】(7) 透明性は、分光光度計 (日本分光社製の製品番号 U-30) により、波長  $400 \sim 900\text{nm}$  の範囲について波長を連続的に変化させて光透過率 (%) を測定し、最小の透過率を、その導光板の光透過率として測定した。光透過率が高いほど、透明性に優れている。

【0097】(8) 「成形加工性」は、 $30\text{cm} \times 30\text{cm}$ 、厚さ  $1\text{mm}$  の平板を射出成形により成形を行い、成形物の充填不良の有無を観察し、以下の基準で評価した。このときの射出成形の成形条件は、東芝機械株式会社製の製品番号 IS450 の射出成形機を用い、金型温度  $60^\circ\text{C}$ 、シリンダー温度  $310^\circ\text{C}$ 、ノズル温度  $260^\circ\text{C}$ 、射出圧  $1000\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、保圧  $800\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、型締め圧  $1200\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、射出速度 (スクリュウ前進速度に対応する)  $40\text{cm}^3/\text{s}$ 、スクリュウ背圧  $70\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、スクリュウ回転数  $30\text{rpm}$  であった。また金型内への充填開始から充填終了までの時間は 1 秒であった。充填不良品が、100 個中 1 個以下の場合を「◎」、100 個中 2 個以上 5 個未満の場合を「○」、100 個中 5 個以上 10 個未満の場合を「△」、100 個中 10 個以上の場合を「×」とした。

【0098】(9) 「機械的強度」は、 $30\text{cm} \times 30\text{cm}$ 、厚さ  $1\text{mm}$  の平板を射出成形により 100 個作成した際、離型時に本体の割れや亀裂の発生や破損の有無を観察し、以下の基準で評価した。なお、成形条件は (7) と同様の方法で行った。割れ、亀裂の発生や破損があったものが、100 個中 1 個以下の場合を「◎」、100 個中 2 個以上 5 個未満の場合を「○」、100 個

中 5 個以上 10 個未満の場合を「△」、100 個中 10 個以上の場合を「×」とした。

【0099】(10) 「耐熱性」は、環境変化 (温度変化) による寸法変化を測定することにより行った。 $30\text{cm} \times 30\text{cm}$ 、厚さ  $1\text{mm}$  の平板をギヤーオープン中で  $100^\circ\text{C}$ 、24 時間保持した後の寸法変化を測定し、以下の判定基準で評価した。なお、成形条件は (7) と同様の方法で行った。寸法変化なし (0%) の場合を「◎」、寸法変化が  $0\% \sim 0.3\%$  の場合を「○」、寸法変化が  $0.3\% \sim 1.0\%$  の場合を「△」、寸法変化が  $1.0\%$  以上の場合を「×」とした。

#### 【0100】実施例 1

シクロヘキサン  $258$  リットルを装入した反応容器に、常温、窒素気流下でビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン (以下 NB と略す) ( $118\text{kg}$ ) を加え、5 分間攪拌を行った。さらにトリイソブチルアルミニウムを系内の濃度が  $1.0\text{mol}/\text{リットル}$  となるように添加した。続いて、攪拌しながら常圧でエチレンを流通させ系内をエチレン雰囲気とした。オートクレーブの内温を  $70^\circ\text{C}$  に保ち、エチレンにて内圧がゲージ圧で  $6\text{kg}/\text{cm}^2$  となるように加圧した。10 分間攪拌した後、予備重合した  $r$ -ace-フェニルビニルシリル-ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、およびメチルアルモキサンを含むトルエン溶液  $5.0$  リットルを系内に添加することによって、エチレン、NB の共重合反応を開始させた。このときの触媒濃度は、全系に対して  $r$ -ace-フェニルビニルシリル-ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリドが  $0.015\text{mol}/\text{リットル}$  であり、メチルアルモキサンが  $7.5\text{mol}/\text{リットル}$  である。

【0101】重合中、系内にエチレンを連続的に供給することにより、温度を  $70^\circ\text{C}$ 、内圧をゲージ圧で  $6\text{kg}/\text{cm}^2$  に保持した。46 分間反応後、重合反応をイソプロピルアルコールの添加により停止した。脱圧後、ポリマー溶液を取り出し、水  $1\text{m}^3$  に対し濃塩酸  $5$  リットルを添加した水溶液と  $1:1$  の割合で強攪拌下に接触させ、触媒残渣を水相へ移行させた。この接触混合液を静置したのち、水相を分離除去し、さらに水洗を 2 回行い、重合液相を精製分離した。

【0102】重合後の反応溶液をガードフィルターに通した後、老化防止剤であるペンタエリスリチル-テトラキス [3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] をノルボルネン系付加型共重合体 100 重量部に対して、0.2 重量部加えてから、 $280^\circ\text{C}$  で減圧乾燥下において、遠心薄膜連続蒸発乾燥機を用いた直接乾燥法により、溶媒とモノマー、その他の成分の除去を行った。得られた熔融樹脂は窒素雰囲気下、熔融押出し器によりペレット化し、エチレン・NB の共重合体を得た。

【0103】以上のようにして、得られたエチレン・NB付加型共重合体の、 $M_w$ は36,000、 $M_w/M_n$ は2.36、ノルボルネン系モノマーの転化率は物質収支より77%であった。また重合体のMFRは65g/10min、50%破壊エネルギーは0.10J、 $T_g$ は140°C、光透過率は92%、屈折率は1.53、 $^{13}C$ -NMRより算出したNB含量は53mol%であった。このペレット100重量部に対して0.4重量部の水素添加スチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体（旭化成工業株式会社製タフテックH1051）を混合し、二軸混練機で混練し、ストランドカッターを通してペレット（粒状）状の成形材料を得た。

【0104】また、得られた成形材料を用いて、30cm×30cm、厚さ1mmの平板の成形体を成形し、成形加工性、機械的強度、及び耐熱性の評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0105】実施例2

反応時間を46分から42分に変更した以外は実施例1と同様の方法でおこない、ノルボルネン系付加型重合体組成物を得た。ノルボルネン系モノマーの転化率は物質収支より72%であった。得られた重合体の、MFRは75g/10min、50%破壊エネルギーは0.46J、 $T_g$ は141°C、光透過率は92%、屈折率は1.53、NB含量は53%となった。また、実施例1と同様に、30cm×30cm、厚さ1mmの平板の成形体を成形し、成形加工性、機械的強度、及び耐熱性の評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0106】実施例3

反応時間を46分から21分に変更した以外は実施例1と同様の方法でおこない、ノルボルネン系付加型重合体組成物を得た。ノルボルネン系モノマーの転化率は物質収支より35%であった。得られた重合体の、MFRは170g/10min、50%破壊エネルギーは0.32J、 $T_g$ は141°C、光透過率は92%、屈折率は1.53、NB含量は53%となった。また、実施例1と同様に、30cm×30cm、厚さ1mmの平板の成形体を成形し、成形加工性、機械的強度、及び耐熱性の評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0107】実施例4

反応時間を46分から18分に変更した以外は実施例1と同様の方法でおこない、ノルボルネン系付加型重合体組成物を得た。ノルボルネン系モノマーの転化率は物質

収支より30%であった。得られた重合体の、MFRは190g/10min、50%破壊エネルギーは0.17J、 $T_g$ は141°C、光透過率は92%、屈折率は1.53、NB含量は53%となった。また、実施例1と同様に、30cm×30cm、厚さ1mmの平板の成形体を成形し、成形加工性、機械的強度、及び耐熱性の評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0108】実施例5

エチレンによる内圧をゲージ圧で6.4kg/cm<sup>2</sup>となるように調整した以外は実施例2と同様の方法で重合を行った。ノルボルネン系モノマーの転化率は物質収支より60%であった。得られたエチレン・NB重合体の、MFRは75g/10min、50%破壊エネルギーは0.05J、 $T_g$ は105°C、光透過率は92%、屈折率は1.53、NB含量は43%となった。また、実施例1と同様に、30cm×30cm、厚さ1mmの平板の成形体を成形し、成形加工性、機械的強度、及び耐熱性の評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0109】比較例1

反応時間を46分から55分に変更した以外は実施例1と同様の方法でおこない、ノルボルネン系付加型重合体組成物を得た。ノルボルネン系モノマーの転化率は物質収支より92%であった。得られた重合体の、MFRは45g/10min、50%破壊エネルギーは0.80J、 $T_g$ は141°C、光透過率は92%、屈折率は1.53、NB含量は53%となった。また、実施例1と同様に、30cm×30cm、厚さ1mmの平板の成形体を成形し、成形加工性、機械的強度、及び耐熱性の評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0110】比較例2

反応時間を46分から15分に変更した以外は実施例1と同様の方法でおこない、ノルボルネン系付加型重合体組成物を得た。ノルボルネン系モノマーの転化率は物質収支より23%であった。得られた重合体の、MFRは220g/10min、50%破壊エネルギーは0.10J、 $T_g$ は141°C、光透過率は92%、屈折率は1.53、NB含量は53%となった。また、実施例1と同様に、30cm×30cm、厚さ1mmの平板の成形体を成形し、成形加工性、機械的強度、及び耐熱性の評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0111】

#### 【表1】



	成形加工 性	機械的強 度	耐熱性	NB含量 mol%	T <sub>g</sub> ℃	MFR g/10min.	50%破壊 延伸率-J
実施例 1	○	◎	◎	53	140	65	0.10
実施例 2	◎	◎	◎	53	141	75	0.46
実施例 3	◎	◎	◎	53	141	170	0.32
実施例 4	○	○	○	53	141	190	0.17
実施例 5	○	△	△	43	105	75	0.05
比較例 1	×	◎	◎	53	141	45	0.80
比較例 2	○	×	△	53	141	220	0.10

## 【0112】

【発明の効果】ノルボルネン系モノマーを、またはノルボルネン系モノマーとその他の共重合可能なモノマーとを、付加重合することで、特定量のメルトフローレートをもつノルボルネン系付加型重合体を得ることができ、このノルボルネン系付加型共重合体は、透明性、成形加工性、機械的強度、及び耐熱性を高度にバランスさせ好適であることが、本発明者らにより見出された。したが

って、本発明によれば、透明性が高く、成形加工性に優れ、しかも機械的強度と耐熱性とを兼ね備えたノルボルネン系付加型重合体及びその製造方法が提供される。また、本発明によれば、透明性が高く、成形加工性に優れ、しかも機械的強度と耐熱性とを兼ね備え、さらには耐黄色性や耐白濁性にも優れたノルボルネン系付加型重合体組成物が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 宮崎 達雄  
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号  
日本ゼオン株式会社総合開発センター内

Fターム(参考) 4J032 CA34 CA35 CA36 CA38 CA43  
CA45 CA46 CA62 CB01 CB03  
CB13 CD02 CD09 CE03 CE22  
CF05 CG02